

CK

Patent [19]

[11] Patent Number: 11033413

[45] Date of Patent: Feb. 09, 1999

[54] PRODUCTION OF STRUCTURE FOR AIR CLEANING

[21] Appl. No.: 09193693 JP09193693 JP

[22] Filed: Jul. 18, 1997

[51] Int. Cl.⁶ B01J03702 ; B01F00312; E01C00500; E01C01304

[57] ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure superior suitability to impregnation from the surface of a porous body and to produce a structure for air cleaning contg. tightly fixed titanium dioxide and maintaining its catalytic effect over a long period of time.

SOLUTION: Titanium dioxide particles are highly dispersed in water to form a titanium dioxide-contg. slurry and this slurry is impregnated into the surface of an inorg. porous body and is dried to produce the objective structure for air cleaning. Preferably a dispersant is added to the titanium dioxide-contg. slurry and ultrasonic treatment is carried out. The titanium dioxide particles are tightly fixed by adding 10-100 pts.wt. silica sol, alumina sol or sodium silicate as a fixing agent to the titanium dioxide-contg. slurry. The titanium dioxide particles are preferably anatase type titanium dioxide hydrate particles having 50-300 m²/g specific surface area and 5-90% loss on heating at 150-800°C. Ultrasonic vibration or thermal vibration is preferably applied at the time of impregnating the titanium dioxide- contg. slurry into the surface of the porous body.

* * * * *

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-33413

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 0 1 J 37/02	1 0 1	B 0 1 J 37/02 1 0 1 Z
B 0 1 F 3/12		B 0 1 F 3/12
E 0 1 C 5/00		E 0 1 C 5/00
13/04		
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)		
(21) 出願番号	特願平9-193693	(71) 出願人 000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月18日	(72) 発明者 神谷 清志 埼玉県大宮市北袋町一丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社セメント研究所内
		(72) 発明者 村田 義彦 埼玉県大宮市北袋町一丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社セメント研究所内
		(72) 発明者 田原 英男 埼玉県大宮市北袋町一丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社セメント研究所内
		(74) 代理人 弁理士 中島 幹雄
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大気浄化用構造物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】表面からの含浸性に優れ、酸化チタンが強固に固定され、長期間触媒効果が維持される大気浄化用構造物の製造方法の提供

【解決手段】本発明の大気浄化用構造物の製造方法は、酸化チタン粒子を水に高度に分散させて酸化チタン含有スラリーを形成し、ついでこの酸化チタン含有スラリーを無機系多孔質体表面に含浸させ、乾燥することを特徴とし、分散方法は、特に酸化チタン含有スラリーに分散剤を添加し、超音波処理する方法がよい。また本発明の製造方法は、酸化チタン含有スラリーに、固定化剤としてシリカゾル、アルミナゾル又は珪酸ソーダの少なくともいずれかを10～100重量部添加することにより、強固に固定される。使用される酸化チタン粒子は、比表面積が50～300m²/gからなり、150℃～800℃の加熱減量が5～90%である含水アナターゼ型酸化チタン粒子がよく、更に表面に酸化チタン含有スラリーを含浸させる際、超音波振動又は熱振動を与えるのがよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化チタン粒子を水に高度に分散させて酸化チタン含有スラリーを形成し、ついでこの酸化チタン含有スラリーを無機系多孔体表面に含浸させ、乾燥することを特徴とする大気浄化用構造物の製造方法。

【請求項2】酸化チタン含有スラリーに分散剤を添加し、超音波処理することを特徴とする請求項1に記載の大気浄化用構造物の製造方法。

【請求項3】酸化チタン含有スラリーに、固定化剤としてシリカゾル、アルミナゾル又は珪酸ソーダの少なくともいずれかを10～100重量部添加することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の大気浄化用構造物の製造方法。

【請求項4】酸化チタン粒子は、比表面積が50～300m²/gからなり、150℃～800℃の加熱減量が5～90%である含水アナターゼ型酸化チタン粒子であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の大気浄化用構造物の製造方法。

【請求項5】酸化チタン含有スラリーを含浸させる際、超音波振動又は熱振動を与えることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の大気浄化用構造物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高度に分散した酸化チタン含有スラリーを使用する大気浄化用構造物の製造方法に関し、更に詳しくは大気中のNO_x、SO_x、その他の有害物質を良好に除去することができる大気浄化用構造物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車、特にジーゼル自動車から出る排気ガス中に含まれているNO_xによる大気環境の汚染は、自動車数の増加、それに伴う交通渋滞等で増加している。従来、このNO_xのほか、SO_x、その他の有害物質（例えば、メルカプタン、硫化水素、アンモニア、アミン類、アルデヒド類等）の濃度を低下させる物質として金属酸化物が知られており、この中でも酸化チタン、とりわけ二酸化チタンが強い光触媒作用を有することも知られている。このような二酸化チタンを利用してNO_x、その他の有害物質を含む大気の浄化触媒が開発されている。そしてこのような大気浄化触媒は種々の製品の表面に適用されて用いられている。この適用手段としては、無機系建築材料の場合には、この基材の表面に酸化チタン含有層をコーティングする方法や表層に酸化チタン含有層を積層する方法が知られている。前者の酸化チタン含有層をコーティングする方法には、酸化チタンを混合した塗料を塗布する方法、ゾルゲル法によるコーティング法等がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の

如く前者には、酸化チタンを混合した塗料を塗布する方法、ゾルゲル法によるコーティング法等があるが、この酸化チタンを混合した塗料を塗布する方法は、塗料等の結合剤を使用するため結合剤自体が酸化チタンの酸化作用によって劣化して剥落する欠点を有し、またゾルゲル法によるコーティング法は、コーティングの際、高温の加熱処理を伴うので、現場施工ができないという欠点を有している。更に後者の表層に酸化チタン含有層を積層する方法では、結合剤としてセメント等を使用していることにより、セメント等の粒径が酸化チタンの粒径より著しく大きいので、良好な分散ができないという問題があるばかりでなく、酸化チタンの固定が十分でなく長期間の使用で酸化チタンが流出し十分な有害物質の除去効果の減少が著しいという問題がある。

【0004】そこで、本発明者等は、前記の欠点乃至問題点を更に詳しく検討した結果、構造物の表面に被覆や積層するのではなくその表面に、均一に分散された酸化チタン含有スラリーを含浸させることにより酸化チタンが強固に固定され、長期間触媒効果を有する大気浄化用構造物が得られることを見出し、本発明はこの知見に基づいてなされたものである。したがって、本発明が解決しようとする第1の課題は、含浸性に優れた酸化チタン含有スラリーを使用する大気浄化用構造物の製造方法を提供することにある。また本発明が解決しようとする第2の課題は、酸化チタンが強固に固定され、長期間触媒効果が維持される大気浄化用構造物の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、以下の各発明により達成される。

【0006】（1）酸化チタン粒子を水に高度に分散させて酸化チタン含有スラリーを形成し、ついでこの酸化チタン含有スラリーを無機系多孔質体表面に含浸させ、乾燥することを特徴とする大気浄化用構造物の製造方法。

（2）酸化チタン含有スラリーに分散剤を添加し、超音波処理することを特徴とする前記第1項に記載の大気浄化用構造物の製造方法。

（3）酸化チタン含有スラリーに、固定化剤としてシリカゾル、アルミナゾル又は珪酸ソーダの少なくともいずれかを10～100重量部添加することを特徴とする前記第1項又は第2項に記載の大気浄化用構造物の製造方法。

（4）酸化チタン粒子は、比表面積が50～300m²/gからなり、150℃～800℃の加熱減量が5～90%である含水アナターゼ型酸化チタン粒子であることを特徴とする前記第1項乃至第3項のいずれかに記載の大気浄化用構造物の製造方法。

（5）酸化チタン含有スラリーを含浸させる際、超音波振動又は熱振動を与えることを特徴とする前記第1項乃

至第4項のいずれかに記載の大気浄化用構造物の製造方法。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる多孔質体は、酸化チタン粒子が入り込める表面空隙を有するものであれば特に限定されるものではない。また明細書中の「含浸、含浸させ又は含浸させる」という用語は、いずれも表面付近、表面から奥深いところまで、表面にも残存するがほとんどが含浸されるなどのいずれかを含む意味で使用している。

【0008】本発明の大気浄化用構造物の製造方法は、酸化チタン粒子を水に高度に分散させて酸化チタン含有スラリーを形成し、ついでこの酸化チタン含有スラリーを無機系多孔質体表面に含浸させ、乾燥することの特徴とするもので、このように含浸させることにより、構造物の材料の多孔質体組織中に埋め込まれて固定され、長期間にわたり大気浄化性能を保持することができる。また本発明の製造方法において、酸化チタン含有スラリーに分散剤を添加し、超音波処理することにより、酸化チタンを水中に均一にしかも短時間で分散することができる。更に本発明の製造方法では、酸化チタン含有スラリーに、固定化剤としてシリカゾル、アルミナゾル又は珪酸ソーダの少なくともいずれかを10～100重量部添加することにより、多孔体の空隙中でいっそう強固に固定される。

【0009】更にまた本発明の製造方法において、酸化チタン粒子が、比表面積が50～300m²/gからなり、150℃～800℃の加熱減量が5～90%である含水アナターゼ型酸化チタン粒子であることにより、大気浄化用構造物の大気浄化性能が優れているものが得られる。また本発明の製造方法において、酸化チタン含有スラリーを含浸させる際、超音波振動又は熱振動を与えることにより、多孔体表面からの含浸を促進することができる。

【0010】本発明において、大気浄化用構造物を構成する材料は、含浸性を有するものであれば特に限定されるものではなく、コンクリート、モルタル、レンガ、セラミックス板、スレート、珪酸カルシウム板、押出成形板（例えば、押出成形セメント板等）、吸音板（特にポーラスコンクリート製）等の無機系多孔質体であればよい。この多孔質体の空隙径は、10～200nmであることが好ましい。

【0011】本発明の大気浄化用構造物の製造方法は、酸化チタン粒子を水に高度に分散させて酸化チタン含有スラリーを形成し、ついでこの酸化チタン含有スラリーを無機系多孔質体表面に含浸させ、乾燥することの特徴とするものであるが、酸化チタン粒子を水に高度に分散させて酸化チタン含有スラリーを形成するには、酸化チタン粒子と水とを十分混合攪拌することにより均一に分散された酸化チタン含有スラリーが得られる。水に対す

る酸化チタン粒子の割合は、20重量%～60重量%であり、好ましくは30重量%～50重量%である。

【0012】均一分散物が得られるまでの時間は、酸化チタン粒子の大きさによるが、3時間～48時間であり、好ましくは5時間～30時間、更に好ましくは5時間～24時間である。この混合手段として超音波処理を用いると、分散時間が短縮され、1分～2時間でよく、好ましくは2分～30分がよく、更に好ましくは2分～20分である。超音波処理を行う時期は、混合物を攪拌前、攪拌中、攪拌後のいずれでもよいが、好ましくは攪拌した後、超音波処理を行うのが好ましい。

【0013】更に本発明の大気浄化用構造物の製造方法では、酸化チタン粒子を均一に分散するために、分散剤を使用することができ、この分散剤としては、ポリアクリル系分散剤が好ましいが、この他ポリカルボン酸系、ポリアミノ酸系、変性リグニン系等の分散剤を用いることもできる。この分散剤を用いた時の分散時間は、1時間～30時間であり、好ましくは2時間～20時間、更に好ましくは2時間～12時間である。更にこの混合手段として超音波処理を併用した場合には、分散時間が短縮され、30秒～1時間でよく、好ましくは1分～20分がよく、更に好ましくは1分～15分である。

【0014】本発明の大気浄化用構造物の製造方法において用いられる酸化チタン粒子は、通常公知の酸化チタン触媒として使用されるものでよく、特開平6-327965号公報（第2欄第28行～第29行）に記載の酸化チタン、特開平7-171408号公報（第5欄第3行～第37行）に記載の酸化チタン、特開平8-243402号公報（第4欄第4行～第13行）に記載の酸化チタンが使用され、この他に特に酸化チタン粒子として、比表面積が50～300m²/gからなり、150℃～800℃の加熱減量が5～90%である含水アナターゼ型酸化チタン粒子が好ましく、この酸化チタン粒子は、比表面積が50～300m²/gである二酸化チタンを150～800℃で焼成し、加熱減量が5～90%のものを製造する。このような二酸化チタンは、公知のどのような製造方法、例えば硫酸法や塩素法と称される二酸化チタンの製造方法により作られたものであっても使用することができる。本発明に用いられる酸化チタン粒子の粒径は、通常5nm～100nmの範囲で用いられるが、好ましくは10nm～30nmである。

【0015】本発明の大気浄化用構造物の製造方法では、酸化チタン含有スラリー中に固定化剤として、シリカゾル（例えば、スノーテックス、コロイダルシリカの商品名、日産化学株式会社製）、アルミナゾル又は珪酸ソーダの少なくともいずれかを10～100重量部添加するが、これらの固定化剤の粒径は、酸化チタン粒子と同程度の粒径を有することが好ましく、これにより両者の分散が有利に作用し均一な分散物が得られる。また固定化剤は、透明のものをを用いることが好ましく、この透

明性を有するため光触媒反応に必要な紫外線等の光を通しやすくなり、その結果光触媒反応による有害物質除去効率が向上する。このような大気浄化用構造物の製造方法により既存の構造物を大気浄化用構造物に改良することが可能となるという優れた効果を奏するものである。また本発明に用いられる固定化剤の添加量は、酸化チタン含有スラリーに対して10～100重量部であり、この添加量が10重量部未満では、多孔質体の空气中で十分な固定ができない。またこの添加量が100重量部を超えると相対的に酸化チタン粒子の割合が減少して有害物質除去性能を減少させる結果となる。

【0016】また本発明では、無機系多孔質体表面に酸化チタン含有スラリーを含浸させる手段としては、刷毛やロールによる塗布、デップ塗布、流し込み、吹き付け、ブレード塗布、型枠成形法、押出成形法、プレス成形法等の中から適宜の方法を選択して被覆を形成することができる。またこの際、超音波振動又は熱振動を与えることもでき、超音波振動を与える場合には、塗布前、塗布中及び塗布後のいずれの時期に超音波振動を与えるてもよく、塗布前とは塗布前から振動を与え塗布後含浸が終了するまでの間をいい、また塗布中とは塗布直前から振動を与え塗布後含浸が終了するまでの間をいい、更に塗布後とは塗布直後から含浸が終了するまでの間をいう。更に本発明では、裏面より真空吸引手段を用いて吸引することにより含浸を促進することができる。また既存建築物等の外壁の場合には、刷毛やロールによる塗布、吹き付け法を用いるのが好ましい。

【0017】また超音波振動は、従来公知の装置を用いて通常の方法で行えばよく、また熱振動は、例えば赤外線、遠赤外線等を使用して通常の方法で与えればよい。本発明では、酸化チタン含有スラリーを含浸後、乾燥するが、この乾燥は、天日、熱風、電熱等による乾燥手段が好ましい。この乾燥時間は、2日以内で十分乾燥され、好ましくは30分～24時間である。

【0018】本発明の大気浄化用構造物の製造方法により得られた構造物には、各種のものが有り、特に限定されるものではないが、建材、舗装用ブロック、舗装構造物、吸音部材等がある。また大気浄化用構造物における大気浄化の対称となる物質としては、 NO_x のほか、 SO_x 、その他の有害物質（例えば、メルカプタン、硫化

水素、アンモニア、アミン類、アルデヒド類等）が挙げられる。本発明の大気浄化用構造物の製造する際、酸化チタン含有スラリー中に、更に他の添加剤を加えてもよく、例えば活性炭、ゼオライト、マガディアイト、ベタライト、粘土等の吸着材料のうちの1種以上を加えることにより大気浄化性能を向上させることができる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて更に詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0020】〔実施例1〕酸化チタン粉末（アナターゼ型、比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、粒径 $50\mu\text{m}$ ）50重量部、ボイズ521、花王（株）製（ポリアクリル系分散剤）0.1重量部、シリカゾル（スノーテックス20、コロイダルシリカ、平均粒子径 $10\sim 20\text{nm}$ 、透明膠質液、日産化学株式会社製）20重量部、水50重量部を攪拌混合し、その後超音波分散機で10分間分散処理して均一に分散された酸化チタン含有スラリーを製造した。ついで、このスラリーをコンクリート多孔質体の表面に $300\text{g}/\text{m}^2$ 塗布し、 100°C の熱風を1時間吹き付けて乾燥し、試験体を得た。この試験体を図1に示される NO_x 浄化性能測定装置を用いて、以下の NO_x 浄化性能試験を行ない、 NO_x 浄化率を測定した。

【0021】〔試験体の浄化性能試験〕表面積 100cm^2 の試験体を密閉した反応容器内に入れ、紫外線強度 $500\mu\text{w}/\text{cm}^2$ の紫外線を当てた。 NO ガス濃度 1ppm を含む空気を $1.5\text{リットル}/\text{min}$ の流量で流した。そして容器入り口と出口の濃度（ ppm ）を測定し NO_x 除去率を下記の式1で示される式を用いて算出した。なお、 NO_x 浄化性能測定装置は、モニターラボ社製（型式ML-9841）である。試験体の試験結果は、80%の NO_x 浄化率で NO_x を除去し、良好な大気浄化がなされた。更にこの試験体を6ヵ月野外に暴露した後、 NO_x 浄化率を測定したところ、75%の NO_x 浄化率で NO_x を除去することができた。また前記の暴露前の試験体と暴露後の試験体の断面を分析電子顕微鏡で観察したところ、両者とも約 $50\mu\text{m}$ の酸化チタン含有層が認められた。

【0022】

【式1】

$$\text{NO}_x\text{除去率}(\%) = \frac{\text{容器入口NO}_x\text{濃度} - \text{容器出口NO}_x\text{濃度}}{\text{容器入口NO}_x\text{濃度}} \times 100$$

【0023】〔実施例2～8〕実施例1に記載の無機系多孔質体の種類、酸化チタンの種類、成分比率、スラリー混合方法を、表1に示すものに代えた以外は、実施例1と同様にして試験体を作製し、実施例1と同様にして

試験した。得られた結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

		実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
無機系多孔質体		押出成形板	スレート	コナート	コナート	コナート	コナート	コナート
酸化チタン	1	50%	50%	—	30%	50%	50%	50%
	2	—	—	50%	—	—	—	—
固定化剤		20%	20%	20%	20%	20%	なし	なし
分散剤		0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	なし	なし
水		50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
超音波処理		あり	あり	あり	あり	なし	あり	なし
NO _x 除去率 (%)	初期	78	91	78	80	82	81	79%
	暴露後	74	85	76	76	70	55	60%
浸透深さ (μm)	初期	40	200	35	45	25	40	25%
	暴露後	40	195	30	40	20	40	25%

酸化チタン1：アナターゼ型（比表面積200m²/g）

酸化チタン2：アナターゼ型（比表面積71m²/g）

【0025】〔実施例9〕実施例5において、含浸工程で超音波振動（磁歪式超音波発生器、周波数50kHz）を与えながら含浸させる以外は、実施例5と同様にして試験体を作製した。超音波振動をかけることにより含浸時間が2分と短縮され、また得られた試験体を試験したところ、初期のNO_x浄化率は85%であり、暴露後では83%であり、NO_x浄化率を向上させることができる。また超音波振動にかえて裏面から真空吸引する方法を用いた場合にも、含浸が促進され効果的であった。

【0026】〔実施例10〕実施例6において、酸化チタン粒子として、比表面積が50～300m²/gからなり、150℃～800℃の加熱減量が5～90%である含水アナターゼ型酸化チタン粒子を用いた以外は、実施例6と同様にして試験体を作製した。得られた試験体を試験したところ、初期のNO_x浄化率は82%であり、暴露後では75%であり、NO_x浄化率を向上させることができる。

【0027】〔実施例11〕実施例1で製造した試験体を用いて、SO_xについても実施例1に記載の〔試験体の浄化性能試験〕において、NO_xガスの代わりにSO_xガスを用いて試験したところ、NO_xばかりでなくSO_xも同様に除去することができた。またメルカプタン等の他の有害ガスも同様に分解除去された。

【0028】

【発明の効果】 本発明の大気浄化用構造物の製造方法は、酸化チタン粒子を水に高度に分散させて酸化チタン含有スラリーを形成し、ついでこの酸化チタン含有スラリーを無機系多孔質体表面に含浸させ、乾燥することを

特徴とするもので、このように含浸させることにより、構造物の材料の多孔質体組織中に埋め込まれて固定され、長期間にわたり大気浄化性能を保持することができる。また本発明の製造方法において、酸化チタン含有スラリーに分散剤を添加し、超音波処理することにより、酸化チタンを水中に均一に分散することができる。更に本発明の製造方法では、酸化チタン含有スラリーに、固定化剤を添加することにより、多孔体の空隙中でいっそう強固に固定される。

【0029】更にまた本発明の製造方法において、酸化チタン粒子が、比表面積が50～300m²/gからなり、150℃～800℃の加熱減量が5～90%である含水アナターゼ型酸化チタン粒子であることにより、大気浄化性能が優れている大気浄化用構造物が得られる。また本発明の製造方法において、酸化チタン含有スラリーを含浸させる際、超音波振動又は熱振動を与えることにより、多孔体表面からの含浸を促進することができる。

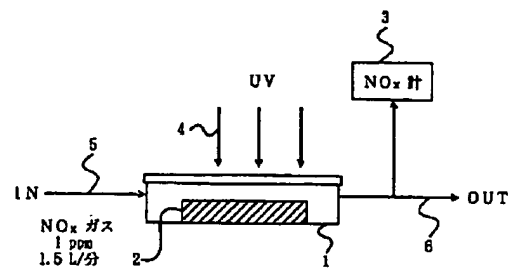
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いられるNO_x浄化性能測定装置を示す略図である。

【符号の説明】

- 1 容器
- 2 試験体
- 3 NO_x計
- 4 紫外線
- 5 NOガス入口
- 6 排出ガス出口

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 裕
埼玉県大宮市北袋町一丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社セメント研究所内